

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° d publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 750 047

21 N° d'enregistrement national : 96 07611

51 Int Cl⁶ : A 61 K 7/11

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.06.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.12.97 Bulletin 97/52.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —
FR.

72 Inventeur(s) : DUPUIS CHRISTINE et DUBIEF
CLAUDE.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : NONY.

54 COMPOSITION COSMETIQUE OU DERMATOLOGIQUE SOUS FORME D'UN GEL AQUEUX DE FORTE
VISCOSITE.

57 Composition cosmétique ou dermatologique, à appli-
cation topique, sous forme d'un gel aqueux stable et de
forte viscosité. Cette composition cosmétique ou dermato-
logique contient:

(a) environ 0,1 à environ 20% en poids par rapport au
poids total de la composition, d'au moins un copolymère
non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe,

(b) environ 0,01 à environ 1% en poids par rapport au
poids total de la composition, d'au moins un agent ten-
sioactif, et

(c) environ 0,05 à environ 10% en poids par rapport au
poids total de la composition, d'au moins un polymère fil-
mogène choisi parmi les polymères cationiques et amphi-
tères ayant une densité de charge cationique inférieure à
environ 3,5 meq/g.

FR 2 750 047 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique ou dermatologique, à application topique, se présentant sous forme d'un gel aqueux stable et de forte viscosité, comprenant, au moins un copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe, au moins un agent tensioactif et au moins un polymère filmogène du type cationique ou amphotère.

Par "gel aqueux de forte viscosité", on entend selon la présente demande un gel aqueux ayant une viscosité à 25°C au moins égale à 200 Cps et de préférence compris entre 800 et 10.000 Cps.

Il est connu de pouvoir réaliser une structure de gel aqueux de forte viscosité en combinant, en milieu aqueux, un polymère associatif avec une faible proportion d'un agent tensioactif.

Par "polymère associatif", on entend de façon générale, un polymère amphiphile comportant à la fois des motifs hydrophiles et des motifs hydrophobes.

On admet d'une manière générale que la forte viscosité du gel ainsi obtenu résulte de la formation de micelles mixtes constituées par des molécules de l'agent tensioactif et des chaînes hydrophobes disponibles du polymère associatif, cette formation conduisant à un état d'équilibre assimilé à une réticulation du polymère associatif.

Toutefois, on a constaté que l'introduction, dans une telle composition de gel, d'un polymère filmogène en vue d'obtenir une composition gélifiée destinée à une application capillaire, provoque le plus souvent une incompatibilité vis-à-vis de l'état d'équilibre décrit ci-dessus, et peut conduire à la rupture de cet état d'équilibre avec fluidification du gel.

Par ailleurs, on a constaté que le gel ainsi obtenu présente généralement une texture telle que la préhension, l'application et la répartition du gel par l'utilisateur sont difficiles.

On a maintenant constaté, de façon surprenante et inattendue, qu'il était possible de réaliser des compositions sous forme d'un gel aqueux stable et de forte viscosité, en utilisant l'association d'une certaine classe de copolymères non réticulés, de type acrylique à chaîne hydrophobe, d'agents tensioactifs et de polymères filmogènes du type cationique ou amphotère.

On a de plus constaté de façon surprenante et inattendue que la présence du polymère filmogène préserve non seulement la structure de gel à forte viscosité comme décrit ci-dessus, mais aussi

améliore avantageusement la texture du gel d'où en particulier des propriétés de préhension, d'application et de répartition améliorées du gel dans les cheveux.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique ou dermatologique, à application topique, sous forme d'un gel aqueux stable et de forte viscosité, caractérisée par le fait qu'elle contient :

a) environ 0,1 à environ 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe,

b) environ 0,01 à environ 1 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un agent tensioactif, et

c) environ 0,05 à environ 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un polymère filmogène choisi parmi les polymères cationiques et amphotères ayant une densité de charge cationique inférieure à environ 3,5 meq/g.

La charge cationique est déterminée par des méthodes connues de l'homme du métier.

De préférence, la proportion en copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe, est comprise entre environ 0,5 et environ 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré des compositions selon l'invention, le rapport pondéral de l'agent tensioactif au copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe, est compris entre environ 1/20 et environ 1/5.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré des compositions selon l'invention, ce rapport pondéral de l'agent tensioactif au copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe, est compris entre environ 1/15 et environ 1/8.

Parmi les copolymères non réticulés, de type acrylique à chaîne hydrophobe, utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer en particulier ceux choisis dans le groupe constitué par :

- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C_1 - C_{18} /méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné, par exemple à l'aide de 20 moles d'oxyde d'éthylène, tels que le produit commercialisé sous la dénomination de "ACRYSOL ICS-1®" par la Société ROHM & HAAS ;

- les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle en C₈-C₂₂, tels que le produit commercialisé sous la dénomination de "IMPERON R®" par la Société HOECHST ;

5 - les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle en C₈-C₂₂/allyl éther d'alkyle C₁-C₂₂ polyéthoxylé, tels que les produits commercialisés sous les dénominations de "RHEOVIS-CR®, -CR₂®, -CR₃® et -CRX®" par la Société ALLIED COLLOIDS ;

10 - les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné, tels que ceux commercialisés sous les dénominations d'"ACRYSOL 25®" et de "DW-1206A®" par la Société ROHM & HAAS ; et

15 - les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C₈-C₂₂/acrylate de polyéthylèneglycol, par exemple à 28 moles d'oxyde d'éthylène, tels que celui commercialisé sous la dénomination de "DAPRAL GE 202®" par la Société AKZO.

L'agent tensioactif utilisé dans les compositions selon l'invention peut être de tout type, c'est-à-dire du type cationique, anionique, amphotère ou non-ionique.

20 Parmi les agents tensioactifs de type cationique, on peut citer notamment les sels d'amines grasses éventuellement polyoxyalkylénées et/ou quaternisées, les esters d'acides gras et d'ainoalcools éventuellement polyoxyalkylénés et/ou quaternisés, les sels d'ammonium quaternaires tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkyl-amidoalkyl trialalkylammonium, de trial-
25 kylbenzylammonium, de trialalkylhydroxyalkylammonium, de dialkylamidoalkyldiméthylammonium, d'alkylpyridinium et les dérivés d'imidazoline.

30 Parmi les agents tensioactifs de type anionique pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment les sels, en particulier les sels alcalins et notamment de sodium, les sels d'ammonium, les sels d'amines, les sels d'ainoalcools ou les sels de magnésium des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylamidoéthersulfates, les monoglycérides sulfates, les alkylglycéryl sulfonates, les alkylsulfonates, les alkylphosphates, les alkylamidesulfonates, les alkylarylsulfonates, les α-oléfinesulfonates, les paraffines sulfonates, les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkyl-

midesulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates, les alkylsulfoacétates, les alkylétherphosphates, les acyliséthionates, les N-acyltaurates, les N-acylaminoacides tels que les N-acylsarcosinates et les N-acylglutamates. On peut également citer comme agents tensioactifs anioniques pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, les sels d'acides gras tels que les sels des acides undécénylique, oléique, ricinoléique, palmitique et stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée et les acylhydroxyacides tels que les acyl-lactylates. On peut également utiliser des agents tensioactifs faiblement anioniques tels que les acides d'alkyl D-galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides éthers carboxyliques polyoxyalkylénés ou leurs sels, le radical alkyle ou acyle de ces différents composés comportant de préférence de 8 à 22 atomes de carbone.

Comme agents tensioactifs de type amphotère ou zwitterionique, on peut citer les dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant tel que par exemple, un groupe carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate. On peut encore citer des agents tensioactifs de type amphotère ou zwitterionique tels que les sulfobétaines, les alkylamidoalkylbétaines, les alkylamidoalkylsulfobétaines, les dérivés d'imidazolium tels que ceux d'amphocarboxyglycinate ou d'amphocarboxypropionate.

Parmi les agents tensioactifs de type non ionique pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut citer les alcools, les alphadiols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant de 8 à 28 atomes de carbone, le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène ou de propylène pouvant aller de 2 à 50 et celui de glycérol notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, les amines ou les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupes glycérol, les diglycolamides polyglycérolés, les esters d'acides gras du sorbitan éventuellement oxyéthylénés, les esters d'acides gras du saccharose, les esters d'acides gras po-

lyoxyalkylénés, les alkylpolyglycosides éventuellement oxyalkylénés, les esters d'alkylglucosides, les dérivés de N-alkylglucamine et de N-acylméthylglucamine et les oxydes d'amine.

Selon un mode de réalisation préféré des compositions selon l'invention, l'agent tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les agents tensioactifs du type anionique, cationique, et non ionique.

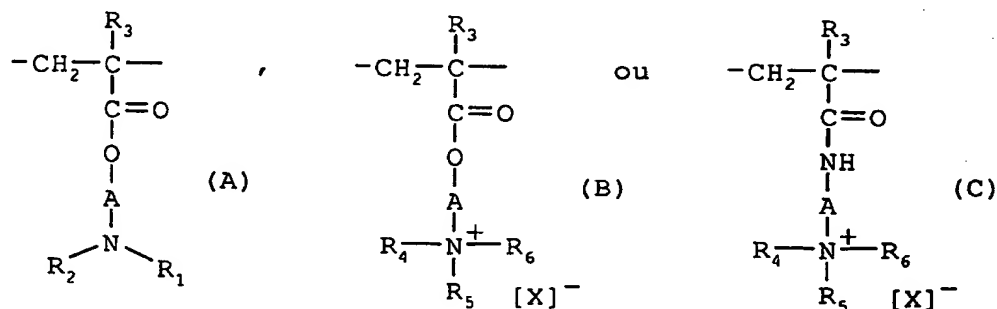
Selon un mode de réalisation particulièrement préféré des compositions selon l'invention, l'agent tensioactif est un agent tensioactif de type non ionique tel que ceux cités ci-dessus et, en particulier, un agent tensioactif non ionique choisi parmi les esters de sorbitol et les alkylpolyglycosides.

Le polymère filmogène du type cationique ou amphotère utilisé dans les compositions selon l'invention est de préférence présent en une proportion comprise entre environ 0,01 et environ 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Le polymère filmogène est de préférence choisi parmi les polymères comportant au moins un groupe amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement relié à celle-ci.

Parmi les polymères filmogènes cationiques pouvant être utilisés dans les compositions selon la présente invention, on peut citer en particulier ceux choisis parmi :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides (méth)acryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes :



dans lesquelles:

R₃ désigne H ou CH₃ ;

A est un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un groupe alkylène ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou un groupe benzyle ;

R₁ et R₂ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe
5 alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

X désigne un anion par exemple méthosulfate ou halogénure tel qu'un chlorure ou un bromure.

Ces polymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères choisis parmi les (méth)acrylamides,
10 les diacétones acrylamides, les (méth)acrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs, les acides (méth)acryliques ou leurs esters, les vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone, et les esters vinyliques.

Parmi ces polymères filmogènes cationiques, on peut
15 citer :

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de diméthyldiallylammonium, tels que celui vendu sous la dénomination "MERQUAT S®" par la Société MERCK,

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl
20 méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle, tels que celui vendu sous la dénomination "HERCOFLOC®" par la Société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, tels que celui décrit dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendu sous la dénomination
25 "BINAQUAT P 100®" par la Société CIBA GEIGY,

- les copolymères d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, tels que celui vendu sous la dénomination "RETEN®" par la Société HERCULES,

- les copolymères vinylpyrrolidone/(méth)acrylate de
30 dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que ceux vendus sous la dénomination "GAFQUAT®" par la Société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734®" ou "GAFQUAT 755®" ou bien ceux dénommés "COPOLYMER 845®, 958® et 937®". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets FR-2 077 143 et FR-2 393 573,

- et les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tels que celui vendu sous la déno-
35 mination "GAFQUAT HS 100®" par la Société ISP ;

(2) les polysaccharides quaternisés décrits plus particulièrement dans les brevets US-3 589 578 et US-4 031 307 tels que le produit commercialisé sous la dénomination "JAGUAR C 13 S®" par la Société MEYHALL ;

5 (3) les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que ceux vendus sous les dénominations "LUVIQUAT FC370®", "LUVIQUAT F550®" et "LUVIQUAT HM-552®" par la Société BASF ;

(4) les chitosanes ou leurs sels tels que les acétate, lactate, glutamate, gluconate et pyrrolidone carboxylate de chitosane.

10 Parmi ceux-ci, on peut citer le chitosane ayant un taux de désacétylation de 90,5 % vendu sous la dénomination "KYTAN BRUT STANDARD®" par la Société ABER TECHNOLOGIES, et le pyrrolidone carboxylate de chitosane vendu sous la dénomination "KYTAMER PC®" par la Société AMERCHOL ;

15 (5) les dérivés de cellulose tels que les celluloses cationiques et les éthers de cellulose comportant des groupes ammonium quaternaires.

20 Parmi les dérivés de cellulose on peut notamment citer les dérivés de cellulose greffés par un monomère hydrosoluble sous forme ammonium quaternaire tels que ceux décrits dans le brevet US-4 131 576 et en particulier les hydroxyalkylcelluloses telles que les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl-celluloses greffées par un sel de méthacryloyléthyltriméthyl ammonium, de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium ou de diméthyldiallyl ammonium. De
25 tels produits sont commercialisés par exemple sous les dénominations de "CELQUAT L 200®" et "CELQUAT H 100®" par la Société NATIONAL STARCH.

30 Parmi les éthers de cellulose comportant des groupes ammonium quaternaires, on peut notamment utiliser ceux décrits dans les brevets FR-1 492 597 et tout particulièrement les ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupe triméthyl ammonium et en particulier les produits commercialisés sous les dénominations de "JR 400®", "JR 125®" ou "JR 30M®" ou encore sous les dénominations de "LR 400®" ou "LR 30M®" par la Société UNION CARBIDE ;

35 (6) les terpolymères vinyl caprolactame/vinylpyrrolidone/diméthylaminoéthyl méthacrylate, tels que celui vendu sous la dénomination "GAFFIX VC-713®" par la Société ISP.

Parmi les polymères filmogènes amphotères des compositions selon l'invention, on peut citer ceux comportant des motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupes carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupes dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes.

A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupes amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupes amine porte une fonction carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α, β -dicarboxylique dont l'un des groupes carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupes amine primaire ou secondaire.

Les polymères filmogènes amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus sont de préférence choisis parmi les polymères suivants :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupe carboxylique tel que l'acide (méth)acrylique, l'acide maléïque ou l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que le (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle ou le (méth)acrylamide de dialkylaminoalkyle. De tels composés sont décrits dans le brevet US-3 836 537 ;

(2) les polymères dérivés de diallyldialkylammonium et d'au moins un monomère anionique tels que les polymères comportant environ 50 à environ 99 % en poids d'unités dérivées d'un monomère de diallyldialkylammonium quaternaire dans lequel les groupes alkyles sont choisis indépendamment parmi les groupes alkyles ayant 1 à 18 atomes de carbone et dans lequel l'anion est dérivé d'un acide ayant une constante d'ionisation supérieure à 10^{-13} et 1 à 40 % en poids de ce polymère, d'un monomère anionique acide (méth)acrylique, la masse moléculaire moyenne en nombre de ce polymère étant comprise entre environ 50.000 et 10.000.000. De tels polymères sont décrits dans la demande EP-A-269 243.

Les polymères filmogènes préférés sont entre autres les polymères comportant des groupes alkyles choisis parmi les groupes ayant 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement les groupes méthyle et éthyle.

5 Parmi ces polymères on peut citer, les copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium ou de diéthyldiallylammonium et d'acide acrylique.

10 On peut également utiliser les terpolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium/acide acrylique/acrylamide, tels que celui vendu sous la dénomination "MERQUAT PLUS 3330®" par la Société MERCK ;

(3) les copolymères d'acide acrylamidométhyl propane sulfonique et de chlorure de dialkyldiallylammonium avec comme comonomère éventuel, l'acrylamide et ses dérivés ;

15 (4) les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylamides substitués sur l'azote par un groupe alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupes carboxyliques réactifs, et

20 c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire d'acides (méth)acrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

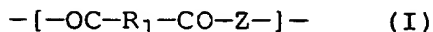
25 Les (méth)acrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont ceux dont les groupes alkyles contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthyl(méth)acrylamide, le N-tertiobutyl(méth)acrylamide, le N-tertiooctyl(méth)acrylamide, le N-octyl(méth)acrylamide, le
30 N-décyl(méth)acrylamide, ainsi que le N-dodécyl(méth)acrylamide.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides (méth)acrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que parmi les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou anhydrides maléïque ou
35 fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, ou de N-tertio-butylaminoéthyle ;

(5) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement

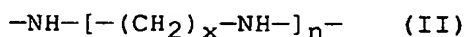
ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle :

R_1 représente un groupe divalent dérivant d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalcoylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

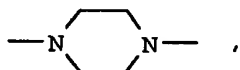
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le groupe



où $x=2$ et $n=2$ ou 3 ou bien $x=3$ et $n=2$

ce groupe dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine,

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le groupe de formule (II) ci-dessus, dans laquelle $x=2$ et $n=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine :



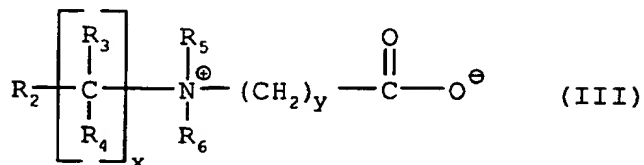
c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le groupe $-NH-(CH_2)_6-NH-$ dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupe amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4- et -2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides (méth)acrylique ou itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des

agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium ;

(6) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



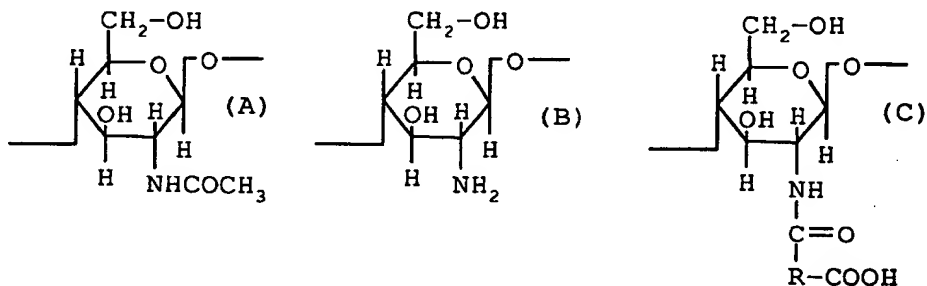
dans laquelle :

R_2 désigne un groupe insaturé polymérisable tel qu'un groupe (méth)acrylate ou (méth)acrylamide, x et y représentent un nombre entier de 1 à 3, R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle ou propyle, R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_5 et R_6 ne dépasse pas 10.

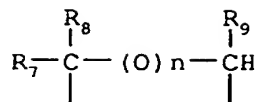
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que la vinylpyrrolidone, le (méth)acrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle (méth)acrylates, des (méth)acrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer les copolymères de méthacrylate de méthyle/diméthylcarboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle tels que l'AMPHOSET ou le YUKAFORMER de Mitsubishi ;

(7) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



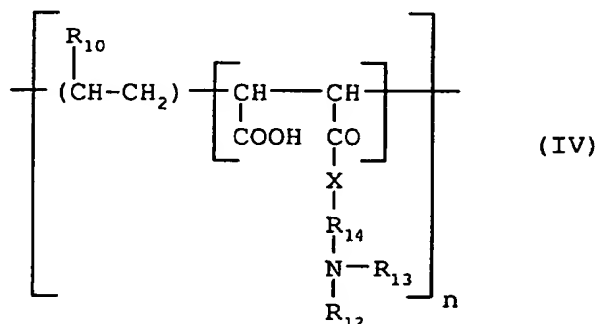
le motif A étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30 %, le motif B dans des proportions comprises entre 5 et 50 % et le motif C dans des proportions comprises entre 30 et 90 %, étant entendu que dans le motif C, R représente un radical de formule :



dans laquelle si $n=0$, R_7 , R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, acoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des groupes R_7 , R_8 et R_9 étant dans ce cas un atome d'hydrogène ; ou si $n=1$, R_7 , R_8 et R_9 représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides ;

(8) les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN®" par la Société JAN DEKKER ;

(9) les polymères répondant à la formule générale (IV) :



dans laquelle :

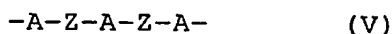
R_{10} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur, un radical alkoxy en C_1-C_4 , ou un radical phényle, X représente O ou $N-R_{11}$, R_{11} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel qu'un groupe méthyle ou éthyle, R_{12} désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel qu'un groupe méthyle ou éthyle, R_{13} désigne un groupe alkyle inférieur tel qu'un groupe méthyle ou éthyle ou un radical répondant à la formule : $-R_{14}-N(R_{12})_2$, R_{14} représentant un groupe $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$

ou $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{12} ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces groupes et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone ;

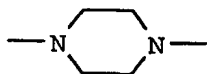
Ces copolymères peuvent éventuellement être copolymérisés avec un vinyl lactame ;

(10) les polymères amphotères du type $-\text{A}-\text{Z}-\text{A}-\text{Z}-$ choisis parmi :

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où A désigne un groupe



et Z désigne le symbole B ou B', B ou B' identiques ou différents désignent un groupe divalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupes hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupes éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupes hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane,

b) Les polymères de formule :



où A désigne un groupe



et Z désigne le symbole B ou B' et au moins une fois B' ; B ayant la signification indiquée ci-dessus et B' est un groupe divalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une

chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonction carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude ;

5 (11) les amidons amphotères tels que ceux décrits par exemple dans les brevets US 5 455 340 et US 4 017 460.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré des compositions selon l'invention, le composé filmogène est un polymère cationique choisi dans le groupe constitué par :

10 - les homopolymères d'acrylamide N-modifié par le chlorure de diméthylallylammmonium, tels que celui vendu sous la dénomination "MERQUAT S®" par la Société MERCK ;

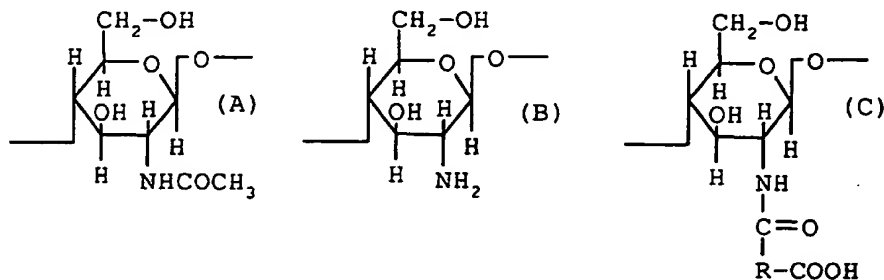
- les celluloses cationiques telles que celle vendue sous la dénomination "CELQUAT L 200®" par la Société NATIONAL STARCH ;

15 - les terpolymères vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone/(méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, tels que celui vendu sous la dénomination "GAFFIX VC-713®" par la Société ISP.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré des compositions selon l'invention, le polymère filmogène est un polymère filmogène amphotère choisi dans le groupe constitué par :

20 - les copolymères de chlorure de diméthylallylammmonium/acide acrylique/acrylamide, tels que celui vendu sous la dénomination "MERQUAT PLUS 3330®" par la Société MERCK ;

25 - les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



telles que définies ci-dessus,

30 - les polymères dérivés de la méthacryloylalkylbétaine, tels que celui vendu sous la dénomination "YUKAFORMER®" par la Société MITSUBISHI.

De préférence, le polymère filmogène utilisé dans les compo-

sitions selon l'invention présente une conductivité inférieure ou égale à environ 2 mohm-lcm-1.

5 Par "conductivité" d'un composé polymère, on entend selon la présente demande la conductivité électrique d'une solution aqueuse contenant 1 % en poids du polymère par rapport au poids total de la solution aqueuse, mesurée à 21°C par exemple à l'aide d'un conductimètre Philips PW 9501 équipé d'une cellule PW 9510.

10 Le polymère filmogène utilisable dans les compositions selon l'invention a une masse moléculaire moyenne en nombre de préférence comprise entre environ 500 et environ 10.000.000 et de préférence comprise entre environ 3.000 et environ 3.000.000.

15 Les compositions selon l'invention ont de préférence une viscosité à 25°C comprise entre environ 200 Cps et environ 10.000 Cps et plus particulièrement comprise entre environ 500 Cps et environ 5.000 Cps.

On peut introduire dans les compositions selon l'invention des substances actives présentant un intérêt pharmaceutique ou cosmétique.

20 Les compositions selon l'invention sous forme de gel peuvent également contenir des substances actives ainsi que divers adjuvants utilisés en particulier en cosmétique tels que des parfums, des conservateurs, des séquestrants, des colorants, des agents acidifiants ou alcalinisants, des solvants, ainsi que d'autres adjuvants selon l'usage envisagé.

25 Enfin, les compositions selon l'invention peuvent être avantageusement utilisées pour des applications du type non rincé du fait de leur faible teneur en agent tensioactif.

EXEMPLES

5

EXEMPLE 1 : Gel de coiffage

On prépare un gel de coiffage en procédant au mélange des ingrédients suivants :

10

- Terpolymère acide acrylique/acrylate d'alkyle en C₁-C₁₈/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "ACRYSOL ICS-1®" par la Société ROHM & HAAS 1,50 g
- Décylpolyglucoside vendu sous la dénomination "APG 300 GLYCOSIDE®" par la Société HENKEL 0,15 g
- Terpolymère vinyl caprolactame/vinylpyrrolidone/diméthylaminoéthyl méthacrylate vendu sous la dénomination "GAFFIX VC 713®" par la Société ISP 1,50 g
- Amino-2-méthyl-2-propanol-1 qsp pH 7,5
- Eau qsp 100,00 g

On obtient ainsi un gel limpide et stable, ayant une viscosité à 25°C d'environ 2.500 Cps (Viscosimètre RHEOMAT 180 Contrave TV module 3).

EXEMPLE 2 : Gel de coiffage

5 On prépare un gel de coiffage en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Terpolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle en C₈-C₂₂/allyl éther d'alkyle C₁-C₂₂ polyéthoxylé vendu sous la dénomination "RHEOVIS-CR®" par la Société ALLIED COLLOIDS 3,00 g
- Polysorbate 20 vendu sous la dénomination "TWEEN 20®" par la Société ICI..... 0,15 g
- Terpolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium/acide acrylique/acrylamide (filmogène) vendu sous la dénomination "MERQUAT PLUS 3330®" par la Société MERCK..... 2,00 g
- Amino-2-méthyl-2-propanol-1qsp pH 7,5
- Eau qsp 100,00 g

10 On obtient ainsi un gel limpide et stable, ayant une viscosité à 25°C d'environ 3.500 Cps.

ETUDES COMPARATIVES SUR L'EFFET D'AMELIORATION DE LA TEXTURE DES GELS

On a préparé les gels de coiffage A (référence) et B (invention) suivants, à partir des ingrédients des exemples 1 et 2 précédents :

INGREDIENTS	Composition A (référence)	Composition B (invention)
- Terpolymère acide acrylique/ acrylate d'alkyle en C ₁ -C ₁₈ / méthacrylate de stéaryle polyoxy- éthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomina- tion "ACRYSOL ICS-1®" par la Société ROHM & HAAS	1,00 g	1,00 g
- Polysorbate 20 vendu sous la dénomina- tion "TWEEN 20®" par la Société ICI	0,10 g	0,10 g
- Terpolymère vinyl caprolactame/ vinylpyrrolidone/diméthylamino- éthyl méthacrylate vendu sous la dénomination "GAFFIX VC 713®" par la Société ISP	—	3,00 g
- Amino-2-méthyl-2-propanol-1	qsp pH 7,5	qsp pH 7,5
- Eau	qsp 100,00 g	qsp 100,00 g

Les gels A et B obtenus étaient limpides et stables, et avaient une viscosité comprise entre environ 1.500 et 2.000 Cps à 25°C.

Les gels A et B ont été remis à un panel de 10 personnes auxquelles il a été demandé d'appliquer alternativement un jour sur deux, les gels A et B pendant une période de 10 jours. L'avis des personnes a ensuite été recueilli et il s'est avéré que 9 personnes sur les 10 soumises au test avaient jugé que le gel identifié B avait une meilleure texture et était d'une meilleure facilité d'application que le gel identifié A.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique, à application topique, sous forme d'un gel aqueux stable et de forte viscosité, caractérisée par le fait qu'elle contient :

(a) environ 0,1 à environ 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe,

(b) environ 0,01 à environ 1 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un agent tensioactif, et

(c) environ 0,05 à environ 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un polymère filmogène choisi parmi les polymères cationiques et amphotères ayant une densité de charge cationique inférieure à environ 3,5 meq/g.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la proportion en copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe, est comprise entre environ 0,5 et environ 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport pondéral de l'agent tensioactif au copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe, est compris entre environ 1/20 et environ 1/5.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le rapport pondéral de l'agent tensioactif au copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe, est compris entre environ 1/15 et environ 1/8.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit copolymère non réticulé, de type acrylique à chaîne hydrophobe, est choisi dans le groupe constitué par :

- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C₁-C₁₈/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné,

- les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle en C₈-C₂₂,

- les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle en C₈-C₂₂/allyl éther d'alkyle C₁-C₂₂ polyéthoxylé,

- les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné, et

- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C₈-C₂₂/acrylate de polyéthylèneglycol.

5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit agent tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les agents tensioactifs de type anionique, amphotère et non-ionique.

10 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que ledit agent tensioactif est non-ionique.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la proportion dudit polymère filmogène est comprise entre environ 0,01 et environ 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est un polymère cationique choisi dans le groupe constitué par :

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de diméthyldiallylammonium,

20 - les celluloses cationiques, et

- les terpolymères vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone/diméthylaminoéthyl méthacrylate.

25 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est un polymère amphotère choisi dans le groupe constitué par :

- les terpolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium/acide acrylique/acrylamide,

- les polymères dérivés du chitosane, et

30 - les copolymères méthacrylate de méthyle/diméthyl-carboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère filmogène a une conductivité inférieure ou égale à environ 2 mohm-lcm-1.

35 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le composé filmogène a une masse moléculaire moyenne en nombre comprise 500 et environ 10.000.000.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que le polymère filmogène a une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre environ 3.000 et environ 3.000.000.

5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle a une viscosité à 25°C comprise entre environ 200 et environ 10.000 Cps.

10 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un adjuvant choisi dans le groupe constitué par des parfums, des conservateurs, des séquestrants, des colorants, des agents acidifiants ou alcalinisants ou des solvants.

16. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour des applications du type non rincé.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREde la
PROPRIETE INDUSTRIELLEétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 530366
FR 9607611

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 604 848 A (TOKO YAKUHN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 6 Juillet 1994 * revendications 1-6 * * page 3, ligne 20-51 * * page 4, ligne 1-7 * -----	1-4,6-9, 14-16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
2 Avril 1997		Peeters, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 01.82 (P04C13)

This Page Blank (uspto)